

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP/04/13034

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 54 063.6

**Anmeldetag:** 19. November 2003

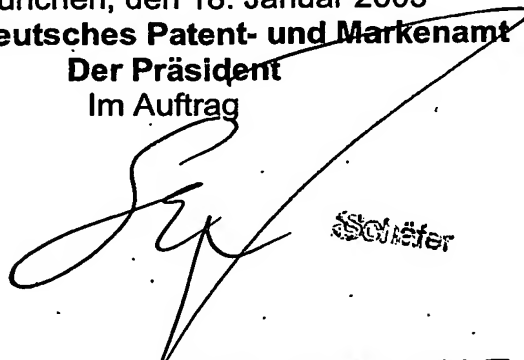
**Anmelder/Inhaber:** Gesellschaft für Nachhaltige Stoffnutzung mbH,  
06120 Halle/DE

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von  
Stickstoffdünger aus organischen Abfallprodukten

**IPC:** C 05 C, C 05 F, C 05 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Januar 2005  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag



Schäfer

BEST AVAILABLE COPY

GNS-21142

## Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoffdünger aus organischen Abfallprodukten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoffdünger aus organischen Abfallprodukten in flüssiger Phase (Suspension, Emulsion, Lösung) sowie zur Hygienisierung der Abfälle bzw. zur Emissionsminderung durch thermische Behandlung unter Verwendung von mineralischen oder organischen Zusätzen.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Gewinnung von Düngemitteln aus organischen Abfällen wie frischer und vergorener Gülle, Tierexkrementen, Jauche, Mist oder Klärschlamm bekannt, die sowohl auf die Herstellung des Düngemittels als auch auf die Hygienisierung der Ausgangsprodukte und die Minderung der Emission von Geruchsstoffen und schädlichen Treibhausgasen, insbesondere Ammoniak, gerichtet sind.

So beschreiben DE 196 30 387 A1 und DE 101 20 372 A1 Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Gülle mit erheblich verminderter Ammoniakfreisetzung, die auf der chemischen Reaktion von Gülle mit Humus beruhen.

DE 43 04 342 C1 schlägt ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels auf Basis von Klärschlamm durch Vermischen mit Calciumsulfat vor. In DE41 19 504 A1 wird ein Verfahren angegeben, einen Kombinationsdünger durch Vermischen von Gülle und/oder Kot mit Gips zu gewinnen. Nach DE 44 44 726 C1 wird ein Dünger durch Vermischen von Gülle mit Tonmehl und Verfestigen der erhaltenen Masse hergestellt. In DE 196 44 613 C2 wird ein pelletierter Dünger aus Gülle unter Verwendung von CaO-haltigen Rückständen aus Rauchgasreinigungsanlagen vorgeschlagen.

Es sind auch Verfahren wie in DE 40 33 509 A1 bekannt, nach denen flüssige organische Dünger und Brüdenwasser mit biogenen Stoffen wie Stroh, und mineralischen wie Gips zu einem streufähigen Dünger vermischt und anschließend einer thermischen Nachbehandlung bei 70 bis 80 °C unterworfen werden.

In DE 195 47 320 A1 wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung von ammoniakfreiem und sterilem Vollwertdünger aus biologischen Reststoffen beschrieben, wobei das ausgegorene Material mindestens 1 Stunde auf Siedetemperatur erhitzt und der freigesetzte Ammoniak und andere flüchtige Stoffe mit dem Dampf ausgetragen werden. Nach DE 42 43 918 A1 werden die fermentierte Gülle in einer Kolonne gekocht und die austretenden ammoniakhaltigen Dämpfe in einem Mischkondensator unter Bildung von Ammoniumsalzen kondensiert.

Alle diese Verfahren sind unwirtschaftlich und erfüllen die Ziele des erfindungsgemäßen Verfahrens nur unvollständig. Die Verfahren, die unter Vermischung der Produkte mit Zusätzen zu einem Dünger gelangen, müssen diesen in aufwendiger Weise trocknen und konfektionieren. Diejenigen Verfahren, die Ammoniak in der Siedehitze austreiben, müssen die nicht einfache Aufgabe der Brüdenkondensation und Wasserentfernung lösen.

Ziel der Erfindung ist die Emissionsminderung von organischen Abfällen, beispielsweise Gülle, bei gleichzeitiger Herstellung eines hochwertigen Stickstoffdüngers und Umwandlung der Abläufe, insbesondere von Biogasanlagen, in ein umweltfreundliches hygienisch unbedenkliches Trübwasser durch ein wirtschaftliches und technisch einfaches Verfahren.

Erfindungsgemäß gelingt dies durch ein Verfahren unter Einsatz organischer Abfallprodukte in flüssiger Phase (Suspension, Emulsion, Lösung) durch thermische Behandlung unter Verwendung von mineralischen oder organischen Zusätzen, bei dem das Abfallprodukt bei Unterdruck auf Temperaturen zwischen 40 ° und 90 °C erhitzt, das dabei entweichende und Kohlendioxid und Ammoniak enthaltende Gas gekühlt und in eine mineralisch-wässrige Suspension eingeleitet, der hierbei gebildete Stickstoffdünger ausgetragen und das nicht absorbierte und Kohlendioxid enthaltende Überschussgas in den Ablaufbehälter zurückgepumpt wird, wobei der zu Beginn des Prozesses durch eine Vakuumpumpe erzeugte Unterdruck durch den Verlauf des Prozesses autogen aufrecht erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kombiniert eine Entgasung der Abfälle im Vakuum mit einer chemischen Reaktion der entweichenden Gase in einer Suspension eines Mineralmehles. Unerwartet wurde nämlich folgender überraschende Effekt gefunden: Erniedrigt man den Atmosphärendruck in einem mit frischer oder vergorener Gülle oder Flüssigmist gefüllten Behälter bei gleichzeitigem mäßigen Erwärmen auf 40 °C bis 90 °C, so entweicht aus der Flüssigkeit zunächst Kohlendioxid und bei etwas höherer Temperatur Ammoniak, ohne dass merkliche Mengen Wasser mit übergehen. Leitet man diese Gase in eine Mineralmehlsuspension, die Calciumverbindungen enthält, so reagieren sie unter Bildung von Kalk und Ammoniumsalzen aber so, dass der Unterdruck erhalten bleibt und die Reaktion autogen weitergeht, wenn die Temperatur im Ablaufbehälter auf dem vorbestimmten Wert aufrecht erhalten wird.

Auf diese Weise kann der Ammoniumstickstoff, z. B. aus einer vergorenen Gülle, fast vollständig entfernt werden. Zurück bleibt ein praktisch geruchloses Trübwasser, das nicht mehr gast, aber noch die mineralischen Bestandteile der Gülle, wie Kalium und Phosphat, in Form seiner Verbindungen enthält. Aus der gerührten Suspension in der Vorlage kann der fertige Stickstoffdünger, der neben Ammoniumsalzen Kalk enthält, als konzentrierte Suspension abgezogen werden. Er ist ohne weitere Nachbehandlung einsetzbar.

Da die in den Vorlagebehälter eingeleiteten Gase von der wässrigen Mineralmehlsuspension nicht vollständig absorbiert werden, werden sie in den Strippbehälter zurückgeführt und so im Kreislauf geführt. Es kann vorteilhaft sein, dem im Kreislauf geführten Überschussgas von außen zusätzlich Kohlendioxid im Gemisch mit anderen Gasen, z. B. aus Biogasanlagen, zuzusetzen.

Günstig ist es, bei einem Druck von 10 bis 80 kPa zu arbeiten.

Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zunächst auf 10 bis 30 kPa zu evakuieren und dann den Druck auf 40 bis 80 kPa zu erhöhen.

Es hat sich auch gezeigt, dass das Verfahren vorzugsweise für die Behandlung tierischer Exkreme, wie Gülle und Kot, in flüssiger Phase geeignet ist, ohne auf diese beschränkt zu sein. Der Effekt lässt sich auch auf weitere organische Abprodukte, wie Flüssigmist und stickstoffhaltige Abläufe, übertragen.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, bei Verwendung vergorener Gülle diese bei vermindertem Druck auf 70 bis 85 °C zu erhitzen.

Dabei kann es von Vorteil sein, die vergorene Gülle vor ihrer thermischen Vakuumbehandlung zu filtrieren. Die nach der thermischen Behandlung zurückbleibende hygienisierte Ablaufgülle kann dann als praktisch geruchloses und an Stickstoffverbindungen abgereichertes Trübwasser auf Wiesen und Felder aufgesprüht werden. Die durch das Filtrieren abgetrennten Feststoffe sind gut kompostierbar.

Als besonders geeignete mineralisch-wässrige Suspension hat sich eine Gips-Aufschlammung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 10 Masse% bis 50 Masse% erwiesen. Es ist günstig, diese Suspension zu rühren und am Sumpf des Behälters den gebildeten, ausgefallenen Kalk und Ammonsulfat enthaltenen, Stickstoffdünger regelmäßig abzuziehen. Der Dünger kann entweder als Dünnschlamm oder auch nach Trocknung als krümelige Masse oder als Pulver direkt verwendet oder zwischengelagert werden.

Die Vorrichtung besteht aus den folgenden wesentlichen Teilen:

- Strippbehälter für Erwärmung unter Unterdruck (1)
- Vorlagegefäß für Reaktion in heterogener Phase (2)
- Wärmespeicher (Thermosyphon) zum Wärmetausch (3)
- Vakuumpumpe (4)
- Heizwasserpumpe (5)
- Umlaufventilator (6)
- Rührer (7)
- sowie an sich bekannten Rohrleitungen, Absperrorganen und der
- Mess- und Regelungstechnik.

Das Verfahren und die Vorrichtung zeichnen sich durch geringe Investitions- und Betriebskosten aus und vermeiden Gefahren für Mensch und Umwelt. Das Verfahren hat minimalen Stromverbrauch, da der Unterdruck im System erhalten bleibt, wenn er einmal durch die Vakuumpumpe erzeugt wurde. Die nötige Prozesswärme wird weitgehend durch die Blockheizkraftwerk(BHKW)Abwärme der vorgeschalteten Biogasanlage bereit gestellt. Weitere Chemikalien wie etwa Säuren oder Laugen werden nicht benötigt. Die für das Verfahren erforderliche Anlage ist leicht zu bedienen und kann als Batchprozess aber auch kontinuierlich betrieben werden.

Das Verfahren wird durch nachfolgendes Beispiel näher beschrieben und die dafür erforderliche Vorrichtung schematisch dargestellt, ohne darauf beschränkt zu sein.

Fig. 1 zeigt beispielhaft das Schema einer solchen Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoffdünger. Darin bedeuten:

Durchgezogene Linie:	Gaskreislauf
Strich-punktierte Linie:	Heizwasserkreislauf
Strichlierte Linie:	Stoffflüsse

- 1 Strippbehälter für Erwärmung unter Unterdruck
- 2 Vorlagegefäß für Reaktion in heterogener Phase
- 3 Wärmespeicher (Thermosyphon) zum Wärmetausch
- 4 Vakuumpumpe
- 5 Heizwasserpumpe
- 6 Umlaufventilator
- 7 Rührer
- 8 Wärmeüberträger
- 9 Zufuhr von Ablauf
- 10 Ausgang des Heizwassers
- 11 Leitung für Rücklauf des Heizwassers

- 12 Leitung für Strippgas
- 13 Leitung für Rücklaufgas
- 14 Kugelhahn
- 15 Kugelhahn
- 16 Austrag Rückstand
- 17 Austrag Stickstoffdünger

### Beispiel

Die Anlage arbeitet im Batchbetrieb. Der Wärmespeicher (3), der beispielhaft als Schichtenspeicher (Thermosyphon) ausgebildet ist, dient der Zwischenspeicherung der Wärme des behandelten Ablaufs zur Aufheizung des frisch eingefüllten flüssigen Abfallproduktes. Im Beispiel werden 250 Liter vergorene Gülle (Ablauf) verwendet. Das Wasser im Schichtenspeicher wird durch behandelten Ablauf vorgeheizt und durch BHKW-Abwärme über den Wärmeübertrager (8) nachgeheizt, so dass am Speicherkopf ständig eine Temperatur von 90 °C anliegt.

### Anfahren des Batchprozesses

Der frische Ablauf wird an der Stelle 9 in den Strippbehälter (1) eingefüllt. Nach dem Verschließen des Behälters erfolgt die Aufheizung mittels Heizwasser, das direkt am Kopf des Schichtenspeichers an der Stelle 10 entnommen wird, auf eine Temperatur von 80 °C. Die Aufheizung ist langsam innerhalb von einigen Stunden durchzuführen, um ein Schäumen zu verhindern.

Der Rücklauf des Heizwassers wird dem Schichtenspeicher (3) über die Leitung (11) von unten mittels der Heizwasserpumpe (5) zugeführt und somit in der entsprechenden Temperaturzone wieder eingeschichtet.

Nach Erreichen der Betriebstemperatur wird über eine geregelte Vakuumpumpe (4) im gesamten System ein Druck von 400 mbar eingestellt, wobei die Druckabsenkung wiederum langsam und stetig durchzuführen ist.

Ist dieser Druck erreicht, wird der Umlaufventilator (6) in Betrieb genommen, so dass das Strippgas mit definiertem Gasdurchsatz aus dem Strippbehälter (1) über die Leitung (12) abgesaugt sowie Rücklaufgas aus dem Vorlagebehälter (2) dem Strippbehälter über die Leitung (13) zugeführt wird. Beim Enddruck wird kein Schäumen mehr beobachtet.

### Ablauf des Batchprozesses

Während des Batchprozesses werden Temperatur und Druck im Strippbehälter (1) durch Zu- und Abschalten der Heizwasserpumpe (5) bzw. der Vakuumpumpe (6) konstant auf 80 °C und 400 mbar gehalten.

Unter diesen Bedingungen werden im Laufe von etwa 2 Stunden aus dem Ablauf zunächst CO<sub>2</sub> und danach Ammoniak ausgetrieben und in der nachgeschalteten Vorlage (2) ausgewaschen.

Mit dem dort vorgelegten Mineralmehl, für das beispielhaft Gips verwendet wird, setzt sich der Ammoniak zu Kalk und Ammoniumsulfat um, wobei die nicht gelösten Mineralmehl- und Kalkpartikel durch den Rührer (7) in Suspension gehalten werden. Die Rührgeschwindigkeit ist so hoch zu wählen, dass keine Verstopfung von Zu- und Abflüssen durch ausgefallenen Kalk auftritt.

Die Masse des ausgetriebenen Ammoniaks beträgt ca. 850 g pro Batchprozess. Diese setzen ca. 3,4 kg Gips um, der vorher in 10 l Vorlagewasser suspendiert wurde.



Als Reaktionsprodukte entstehen ca. 2,5 kg Kalk und 3,3 kg Ammoniumsulfat in wässriger Phase. Beide Substanzen werden bei 17 ausgetragen und können ohne weitere Nachbehandlung als Düngemittel verwendet werden.

#### Abfahren des Batchprozesses

Nach weitestgehender Ausgasung des Ammoniaks aus dem Ablauf wird die durch den Umlaufventilator (6) angetriebene Gaszirkulation außer Betrieb genommen. Das System wird belüftet.

Die Abkühlung des behandelten Ablaufs erfolgt, indem durch Schließen des Kugelhahnes (14) und Öffnen des Kugelhahnes (15) im Heizwasserkreislauf nunmehr kaltes Speicherwasser, welches im unteren Teil des Schichtenspeichers (3) entnommen wird, durch den Wärmetauscher des Strippbehälters (1) geführt wird. Die Wärme des behandelten Ablaufs wird auf diese Weise an das kalte Speicherwasser abgegeben. Das erwärmte Speicherwasser wird wiederum dem Speicher über den Thermosyphon zugeführt und in der Zone entsprechender Temperatur in den Wärmespeicher eingeschichtet.

Nach Abkühlung des behandelten Ablaufs wird der Strippbehälter (1) an der Stelle 16 entleert und steht für die nächste Befüllung zur Verfügung.

Aus dem Vorlagebehälter wird nach jedem Batchprozess (vor dem Neuaufbau des Vakuums für den nächsten Prozess) der Sumpf an der Stelle 17 abgezogen und eine neue Gipssuspension eingegeben.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffdünger aus organischen Abfallprodukten in flüssiger Phase (Suspension, Emulsion, Lösung) sowie zur Hygienisierung der Abfälle und zur Emissionsminderung durch thermische Behandlung unter Verwendung von mineralischen oder organischen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, dass das Abfallprodukt bei Unterdruck auf Temperaturen zwischen 40 ° und 90 °C erhitzt, das dabei entweichende und Kohlendioxid und Ammoniak enthaltende Gas gekühlt und in eine mineralisch-wässrige Suspension eingeleitet, der hierbei gebildete Stickstoffdünger ausgetragen und das nicht absorbierte und Kohlendioxid enthaltende Überschussgas in den Ablaufbehälter zurückgepumpt wird, wobei der zu Beginn des Prozesses durch eine Vakuumpumpe erzeugte Unterdruck durch den Verlauf des Prozesses autogen aufrecht erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem im Kreislauf geführten Überschussgas von außen zusätzlich Kohlendioxid im Gemisch mit anderen Gasen, z. B. aus Biogasanlagen, zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Druck von 10 bis 80 kPa gearbeitet wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst auf den Druck von 10 bis 30 kPa evakuiert und der Druck dann auf 40 bis 80 kPa erhöht wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Abfallprodukte in flüssiger Phase tierische Exkremente eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Abfallprodukt vergorene Gülle verwendet und diese unter vermindertem Druck auf 70 bis 85 °C erhitzt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die vergorene Gülle vor ihrer thermischen Vakuumbehandlung in an sich bekannter Weise filtriert und die nach der thermischen Behandlung entstandene hygienisierte Ablaufgülle als praktisch geruchloses und an Stickstoffverbindungen abgereichertes Trübwasser auf Wiesen und Felder aufgesprüht wird, während die durch das Filtrieren abgetrennten Feststoffe kompostiert werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als mineralisch-wässrige Suspension eine Gips-Aufschlammung mit einem Feststoffgehalt von 10 Masse% bis 50 Masse% verwendet, diese in einem Vorlagegefäß gerührt und das ausgefallenen Kalk und Ammonsulfat enthaltende Produkt aus dem Behälter abgenommen wird.
9. Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoffdünger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, bestehend aus folgenden wesentlichen Teilen
  - Strippbehälter für Erwärmung unter Unterdruck (1),
  - Vorlagegefäß für Reaktion in heterogener Phase (2),
  - Wärmespeicher (Thermosyphon) zum Wärmeaustausch (3),
  - Vakuumpumpe (4),
  - Heizwasserpumpe (5),
  - Umlaufventilator (6),
  - Rührer (7),
  - sowie an sich bekannten Rohrleitungen, Absperrorganen und der Meß- und Regelungstechnik.

## Zusammenfassung

### Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoffdünger aus organischen Abfallprodukten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoffdünger aus organischen Abfallprodukten in flüssiger Phase (Suspension, Emulsion, Lösung) sowie zur Hygienisierung der Abfälle bzw. zur Emissionsminderung durch thermische Behandlung unter Verwendung von mineralischen oder organischen Zusätzen.

Erfindungsgemäß gelingt dies durch ein Verfahren, bei dem das Abfallprodukt bei Unterdruck auf Temperaturen zwischen 40 °C und 90 °C erhitzt, das dabei entweichende und Kohlendioxid und Ammoniak enthaltende Gas gekühlt und in eine mineralisch-wässrige Suspension eingeleitet, der hierbei gebildete Stickstoffdünger ausgetragen und das nicht absorbierte und Kohlendioxid enthaltende Überschussgas in den Ablaufbehälter zurückgepumpt wird, wobei der zu Beginn des Prozesses durch eine Vakuumpumpe erzeugte Unterdruck durch den Verlauf des Prozesses autogen aufrecht erhalten wird.

Zur Vorrichtung gehören insbesondere ein Strippbehälter für Erwärmung unter Unterdruck (1), ein Vorlagegefäß für Reaktion in heterogener Phase (2) und ein Wärmespeicher (Thermosyphon) zum Wärmetausch (3).



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013034

International filing date: 15 November 2004 (15.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 54 063.6  
Filing date: 19 November 2003 (19.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**